

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-335061

(43)Date of publication of application : 25.11.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/26  
G11B 7/24  
// C09B 23/00

(21)Application number : 2002-144142

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 20.05.2002

(72)Inventor : YANO TORU  
SHIGENO KOICHI  
OKADA MITSUHIRO  
FUSHIMI TOMONORI

## (54) OPTICAL RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording material for an optical recording medium having an enough fastness to light.

SOLUTION: In the optical recording medium in which an optical recording layer is formed on a substrate, the optical recording material which is used for the optical recording layer, comprises a polymethine compound consisting of an anion of formula (I) (wherein Y0 is a hydrogen atom, a 1-8C alkyl group or a 6-30C aryl group) and a polymethine cation.



式中、Y0は、水素原子、1-8Cのアルキル基又は6-30Cのアリール基を示す。

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-335061

(P2003-335061A)

(43) 公開日 平成15年11月25日 (2003. 11. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 6 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 6	C 0 9 B 23/00	L 4 H 0 5 6
// C 0 9 B 23/00		B 4 1 M 5/26	Y 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-144142(P2002-144142)

(22) 出願日 平成14年5月20日 (2002. 5. 20)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 矢野 亨

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72) 発明者 滋野 浩一

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学記録材料

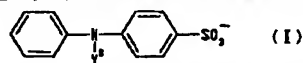
(57) 【要約】

【課題】 十分な光堅牢性を有する光学記録媒体用の光学記録材料を提供すること。

【解決手段】 基体上に光学記録層が形成された光学記\*

\* 録媒体において、該光学記録層に用いられ、下記一般式 (I) で表されるアニオンとポリメチンカチオンとからなるポリメチン化合物を含有してなる光学記録材料。

【化1】

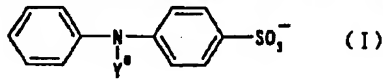


(式中、Y<sup>o</sup>は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～30のア  
リール基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に光学記録層が形成された光学記録媒体において、該光学記録層に用いられ、下記一般式＊

＊(I)で表されるアニオンとポリメチンカチオンとからなるポリメチン化合物を含有してなる光学記録材料。  
【化1】



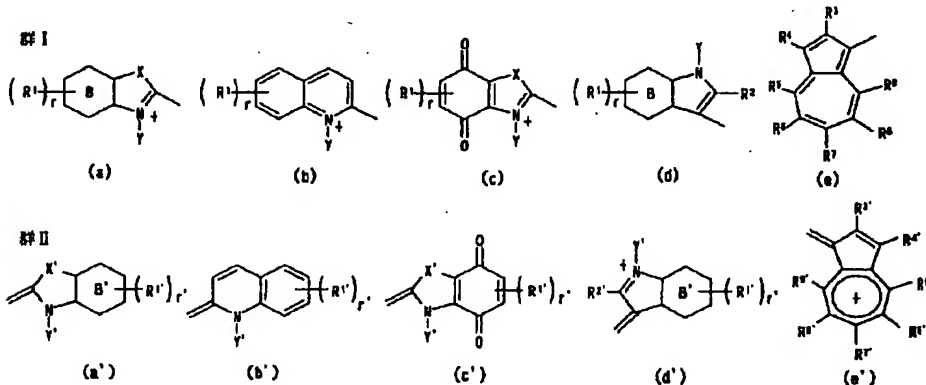
(式中、Y<sup>0</sup>は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～30のアリール基を表す。)

【請求項2】 上記ポリメチン化合物が下記一般式(I 10※料。

I)で表されるものである請求項1記載の光学記録材料 ※ 【化2】



(式中、環Aは、下記群Iの(a)～(e)のいずれかで表される基であり、環A'は、下記群IIの(a')～(e')のいずれかで表される基であり、Qは、トリメチン、ペンタメチン又はヘプタメチン鎖を構成する、鎖中に環構造を含んでもよい連結基を表し、Y<sup>0</sup>は、上記一般式(I)におけるものと同じである。)

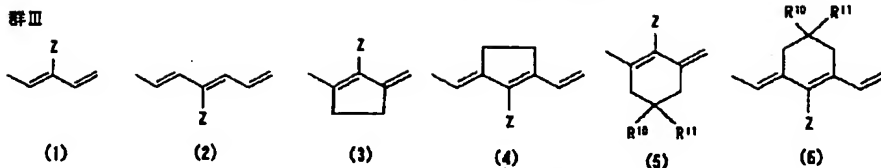


(式中、環B及び環B'は、ベンゼン環、ナフタレン環又はピリジン環を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>1'</sup>は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数6～30のアリール基、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>2'</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数6～30のアリール基又は炭素数1～8のアルキル基を表し、R<sup>3</sup>～R<sup>9</sup>及びR<sup>3'</sup>～R<sup>9'</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基又は隣りの置換基と縮合環を形成する基を表し、X及びX'は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、プロパン-2, 2-ジイル、ブタン-2, 2-ジイル、3-フェニルプロパン-1, 1-ジイル、炭素数3～6のシクロアルカン-1, 1-ジイル、-NH-又は-NY<sup>2</sup>-を表し、Y及びY'は、水素原子又は炭素数1～30の有機基を表し、Y<sup>2</sup>は炭素数1～30の有機基を表し、r及びr'は0～4の整数を表す。)

【請求項3】 上記連結基Qが下記群IIIの(1)～ 50 (6)のいずれかで表される基である請求項2記載の光

学記録材料。

\* \* 【化3】



(式中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数6～30のアリール基、ジフェニルアミノ基又は炭素数1～8のアルキル基を表し、Zは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数6～30のアリール基又は炭素数1～8のアルキル基を表す。)

【請求項4】 上記環Aが上記(a)又は(d)で表される基であり、上記環A'が上記(a')又は(d')で表される基である請求項2又は3記載の光学記録材料。

【請求項5】 上記連結基Qが上記(1)又は(2)で表される基である請求項3又は4記載の光学記録材料。

【請求項6】 基体上に、請求項1～5のいずれかに記載の光学記録材料からなる薄膜を形成したことを特徴とする光学記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報をレーザ等による熱的情報パターンとして付与することにより記録する光学記録媒体に使用される光学記録材料に関し、詳しくは、レーザ等により高密度の光学記録及び再生が可能な光学記録媒体に使用される光学記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】光学記録媒体は、一般に記録容量が大きく、記録又は再生が非接触で行われる等、優れた特徴を有することから広く普及している。WORM、CD-R、DVD-R等の追記型の光ディスクでは、記録層の微小面積にレーザを集光させ、記録層の性状を変えて記録し、未記録部分との反射光量の違いによって再生を行っている。

【0003】光ディスクに代表される光学記録媒体の記録層には、記録層を形成するのが容易なので、有機系の色素化合物が使用されており、特にポリメチン化合物が感度が高く、高速化に対応できることから検討されている。

【0004】ポリメチン化合物は、ポリメチン構造を有するカチオン及びその対イオンであるアニオンにより構成されており、対イオンであるアニオンとしては、ヨウ素※

※素、臭素、塩素等のハロゲンアニオン；過塩素酸アニオン、塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、六フッ化リンアニオン、六フッ化アンチモンアニオン、四フッ化ホウ素アニオン等の無機系アニオン；ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオン等が使用されており、これらは、特開2001-209969号公報、特開2001-322354号公報、特開2000-108510号公報、特開2000-168233号公報、特開平10-235999号公報、特開平10-337959号公報等に記載されている。

【0005】しかし、上記のアニオンを用いたポリメチン化合物は、日光や自然光に対する記録の保存安定性（以降光堅牢性と記載することもある）が不充分であるという問題点を有している。

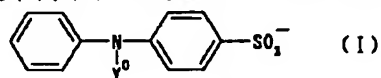
【0006】従って、本発明の目的は、充分な光堅牢性を有する光学記録媒体用の光学記録材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、検討を重ねた結果、対イオンに特定の分子構造を有するアニオンを用いたポリメチン化合物が、上記課題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。

【0008】即ち、本発明は、基体上に光学記録層が形成された光学記録媒体において、該光学記録層に用いられ、下記一般式(1)で表されるアニオンとポリメチンカチオンとからなるポリメチン化合物を含有してなる光学記録材料、及び、基体上に、該光学記録材料からなる薄膜を形成したことを特徴とする光学記録媒体を提供するものである。

【化4】



(式中、 $Y^0$ は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～30のアリール基を表す。)

【0009】

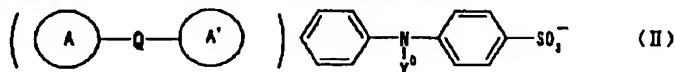
【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

【0010】本発明に係るポリメチン化合物は、上記一般式(I)で表されるアニオンを対イオンとしたものであれば、特に制限を受けるものではないが、該ポリメチン化合物を構成するポリメチンカチオンがその両端に環\*

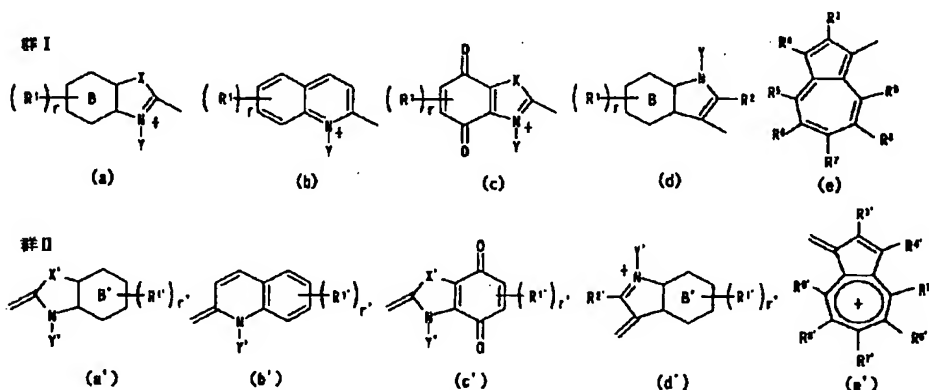
\*構造を有する、下記一般式(II)で表されるポリメチン化合物が、半導体レーザを用いる光学記録材料として、記録ビットを形成するのに適する光学特性及び熱的特性を有するので好ましい。

【0011】

【化5】



(式中、環Aは、下記群Iの(a)～(e)のいずれかで表される基であり、環A'は、下記群IIの(a')～(e')のいずれかで表される基であり、Qは、トリメチン、ペンタメチン又はヘプタメチン鎖を構成する、鎖中に環構造を含んでもよい連結基を表し、 $Y^0$ は、上記一般式(I)におけるものと同じである。)



(式中、環B及び環B'は、ベンゼン環、ナフタレン環又はピリジン環を表し、 $R^1$ 及び $R^{1'}$ は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数6～30のアリール基、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基を表し、 $R^2$ 及び $R^{2'}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数6～30のアリール基又は炭素数1～8のアルキル基を表し、 $R^3 \sim R^9$ 及び $R^{3'} \sim R^{9'}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基又は隣の置換基と縮合環を形成する基を表し、X及びX'は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、プロパン-2, 2-ジイル、ブタン-2, 2-ジイル、3-フェニルプロパン-1, 1-ジイル、炭素数3～6のシクロアルカン-1, 1-ジイル、 $-NH-$ 又は $-NY^2-$ を表し、Y及びY'は、水素原子又は炭素数1～30の有機基を表し、 $Y^2$ は炭素数1～30の有機基を表し、r及びr'は0～4の整数を表す。)

【0012】上記一般式(I)及び(II)において、 $Y^0$ で表される炭素数1～8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシ

ルメチル、2-シクロヘキシルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、3-ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシルが挙げられ、炭素数6～30のアリール基としては、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフ

エニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアシルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ第三ブチルフェニル、2,5-ジ第三ブチルフェニル、2,6-ジ第三ブチルフェニル、2,4-ジ第三ペンチルフェニル、2,5-ジ第三アミルフェニル、2,5-ジ第三オクチルフェニル、2,4-ジシキミルフェニル、シクロヘキシルフェニル、ピフェニル、2,4,5-トリメチルフェニルが挙げられる。

【0013】上記一般式(II)において、 $R^1$ 及び $R^{1'}$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、炭素数6~30のアリール基及び炭素数1~8のアルキル基としては、上記 $Y^0$ として例示したものが挙げられ、炭素数1~8のアルコキシ基としては、メチルオキシ、エチルオキシ、イソプロピルオキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシが挙げられる。 $R^2$ 及び $R^{2'}$ で表されるハロゲン原子、炭素数6~30のアリール基及び炭素数1~8のアルキル基としては、上記 $R^1$ として例示したものが挙げられる。また、 $R^3 \sim R^9$ 及び $R^{3'} \sim R^{9'}$ で表されるハロゲン原子及び炭素数1~8で表されるアルキル基としては、上記 $R^1$ として例示したものが挙げられ、隣の置換基と縮合環を形成する基としては、ベンゼン、ナフタレン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、メチルベンゼン、エチルベンゼン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン等の芳香族環；フラン環、ベンゾフラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、キノリン環、チアゾール環等の複素環；シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂肪族環が挙げられる。

【0014】 $X$ 及び $X'$ で表される炭素数3~6のシクロアルカン-1,1-ジイルとしては、シクロプロパン-1,1-ジイル、シクロブタン-1,1-ジイル、2,4-ジメチルシクロブタン-1,1-ジイル、3-ジメチルシクロブタン-1,1-ジイル、シクロペンタン-1,1-ジイル、シクロヘキサン-1,1-ジイルが挙げられる。

【0015】 $Y$ 、 $Y'$ 及び $Y^1$ で表される炭素数1~30の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシ

ルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、 $n$ -オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル等のアルキル基、ビニル、1-メチルエチニル、2-メチルエチニル、プロベニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、1-フェニルプロペン-3-イル等のアルケニル基、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアシルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ第三ブチルフェニル、シクロヘキシルフェニル等のアルキルアリール基、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等のアリールアルキル基等、これらがエーテル結合、チオエーテル結合で中断されたもの、例えば、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、2-ブトキシエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、3-メトキシブチル、2-フェノキシエチル、3-フェノキシプロピル、2-メチルチオエチル、2-フェニルチオエチルが挙げられ、更にこれらの基は、アルコキシ基、アルケニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0016】本発明に係るポリメチン化合物としては、上記一般式(II)において、環Aが(a)又は(d)で表され、環A'が(a')又は(d')で表されるものが、感度がよいので好ましく、環Aが(a)で表され、環A'が(a')で表されるものがより好ましく、(a)中の $X$ 及び(a')中の $X'$ が、各々独立に、プロパン-2,2-ジイル、ブタン-2,2-ジイル、3-フェニルプロパン-1,1-ジイル又はシクロヘキサン-1,1-ジイルであるものが更に好ましい。

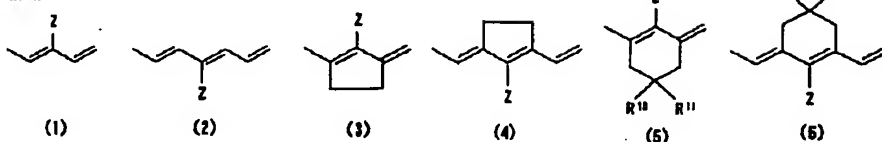
【0017】また、本発明に係るポリメチン化合物において、上記一般式(II)中の連結基Qは、使用する半導体レーザの波長に合わせて適宜選択されるものである。例えば、CD-Rに代表される750~830nmのレーザを用いる場合は、ヘプタメチン鎖又はペンタメチン鎖を構成するものが選択され、DVD-Rに代表される630~670nmのレーザを用いる場合は、ペンタメチン鎖又はトリメチン鎖を構成するものが選択され、こ

れらは、ポリメチン鎖中に環構造を含んでいてもよい。 \*【0019】

【0018】上記連結基Qとしては、下記群IIIの 【化6】

(1)～(6)のいずれかで表される基が好ましい。 \*

群III



(式中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数6～30のアリール基、ジフェニルアミノ基又は炭素数1～8のアルキル基を表し、Zは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数6～30のアリール基又は炭素数1～8のアルキル基を表す。)

【0020】上記群IIIの(1)～(6)において、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ で表される炭素数6～30のアリール基及び炭素数1～8のアルキル基としては、上記 $R^1$ で例示したものが挙げられ、Zで表される炭素数6～30のアリール基及び炭素数1～8のアルキル基も同様である。

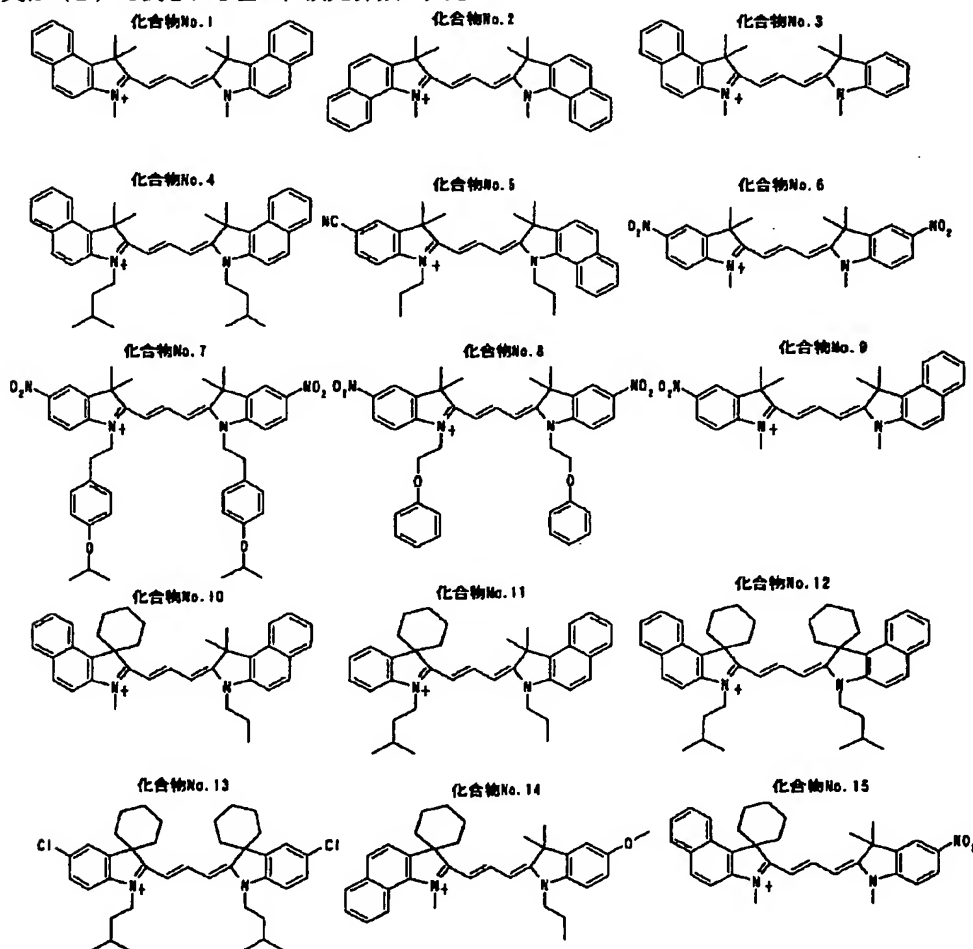
※いので特に好ましい。

【0022】上記一般式(II)におけるポリメチンカチオン部分の具体例としては、下記化合物No. 1～61が挙げられる。

【0023】

【0021】上記連結基Qとしては、上記群IIIの中で 20 【化7】

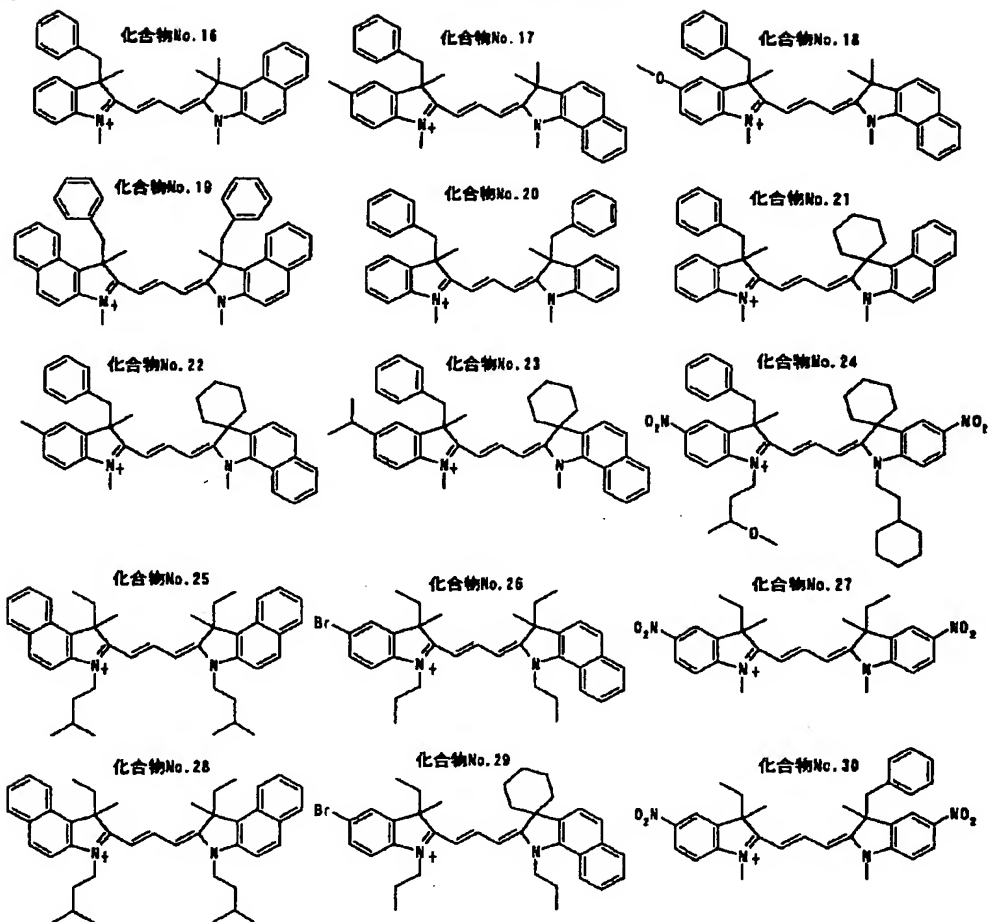
も、(1)又は(2)で表される基が、吸光係数が大き※





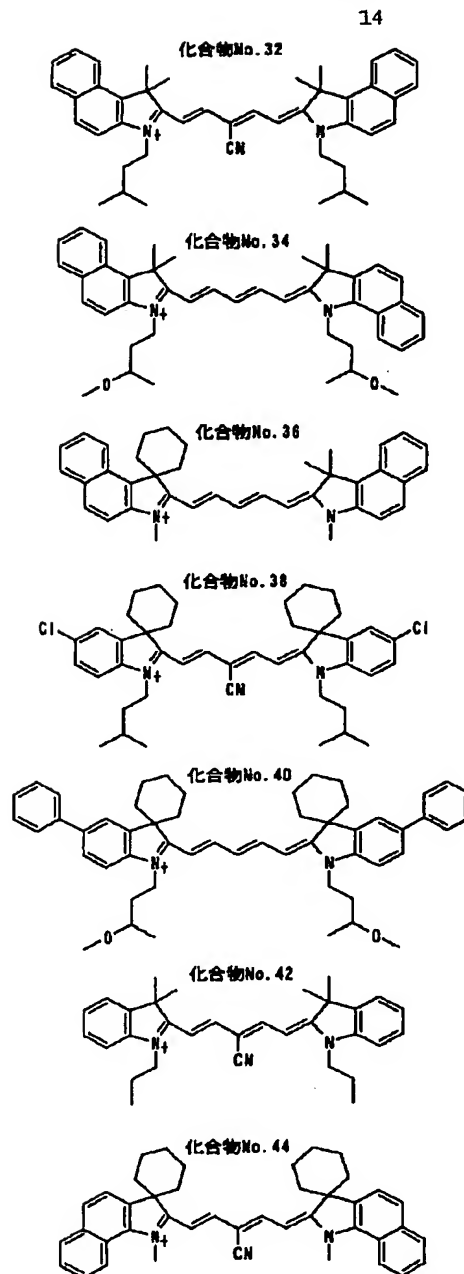
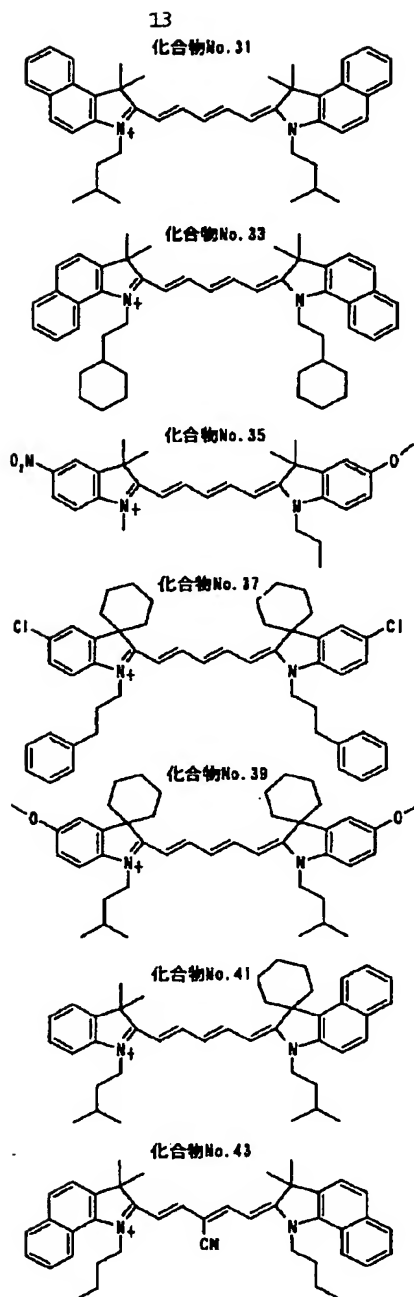
[0024]

\* \* [化8]



[0025]

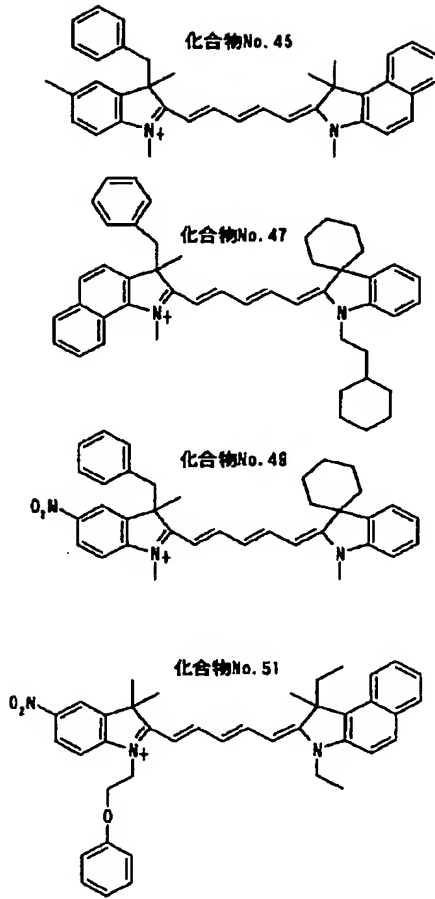
30 [化9]



(9)

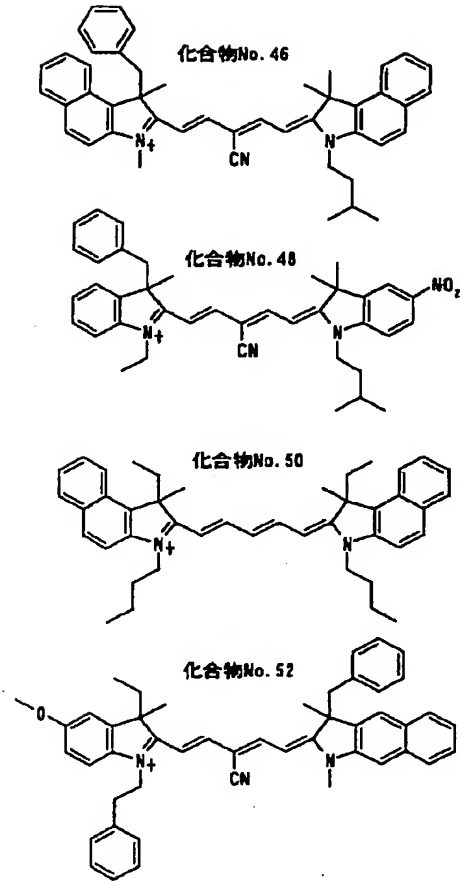
特開2003-335061

15

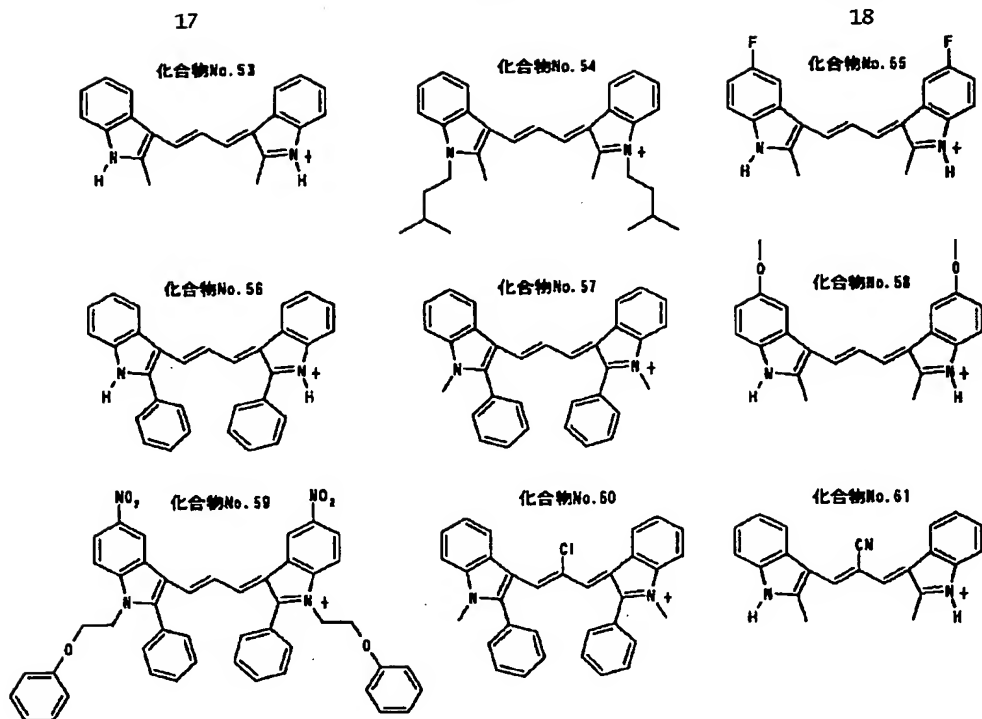


【0027】

16



【化11】



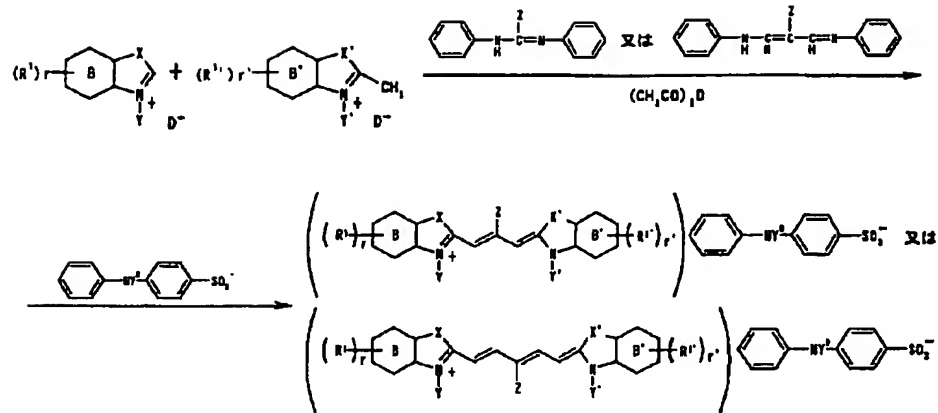
【0028】本発明に係るポリメチン化合物は、その製造方法によって制限を受けるものではない。また、上記一般式(II)で表される本発明に係るポリメチン化合物も、その製造方法によって制限を受けるものではなく、従来周知の方法に準じて製造することができる。例えば、環構造を有する環状化合物と連結基鎖を導入するためのブリッジ剤化合物とを反応剤により反応させた後、アニオン交換を行うことで合成することができる。より

具体的には、本発明の好ましい形態である、環A及び環A'が各々(a)及び(a')であり、連結基Qが(1)又は(2)の場合は、下記のルート①で合成され、環A及び環A'が各々(d)及び(d')であり、連結基Qが(1)又は(2)の場合は、下記のルート②で合成することができる。

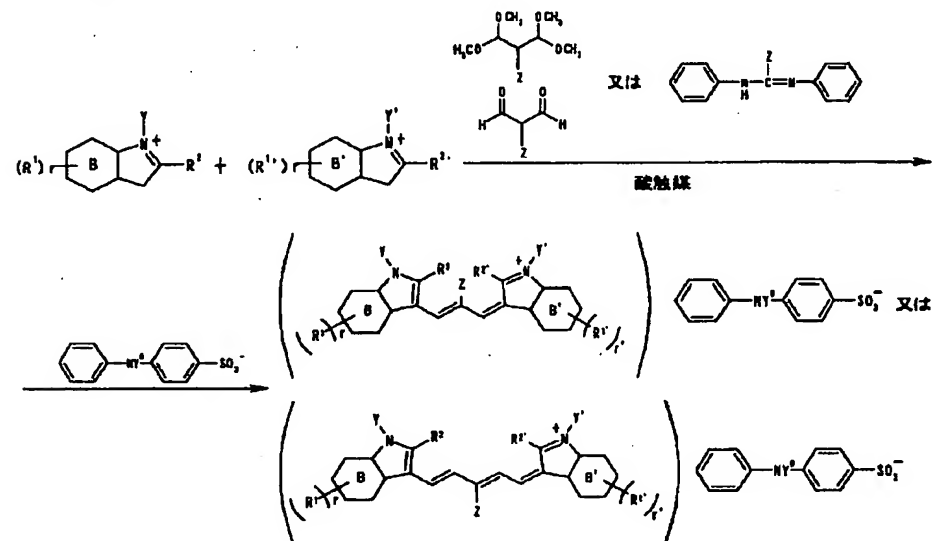
【0029】

【化12】

## ルート①



## ルート②



(式中、環B、環B'、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、X、X'、Y、Y<sup>0</sup>、Y'、r、r' 及びZは、上記一般式(I)及び(II)におけるものと同様であり、Dは、ハロゲン又は置換スルホニルオキシを表す。)

【0030】上記ポリメチン化合物を含有してなる本発明の光学記録材料は、光学記録媒体の光学記録層として適用されるが、該光学記録層の形成方法は特に制限を受けない。一般には、メタノール、エタノール等の低級アルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルジグリコール等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等のエステル類；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ化アルコール類；

ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；メチレンジクロライド、ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類等の有機溶媒に本発明に係るポリメチン化合物を溶解した溶液を、基体上にスピンコート、スプレー、ディッピング等で塗布する湿式塗布法が用いられる。その他の方法としては、蒸着法、スパッタリング法等が挙げられる。

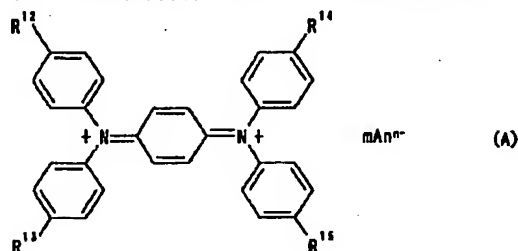
【0031】上記光学記録層の厚さは、通常、0.001~10 $\mu$ mであり、好ましくは0.01~5 $\mu$ mである。

【0032】また、光学記録媒体の光学記録層中における本発明の光学記録材料の使用量は、好ましくは50~

100質量%である。

【0033】また、上記光学記録層は、本発明の光学記録材料の他に、必要に応じて、シアニン系化合物、アゾ系化合物、フタロシアニン系化合物等の、光学記録層に用いられる本発明に係るポリメチン化合物以外の化合物；ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート等の樹脂類；界面活性剤；帯電防止剤；滑剤；難燃剤；ヒンダードアミン等のラジカル捕捉剤；フェロセン誘導体等のビット形成促進剤；分散剤；酸化防止剤；架橋剤；耐光性付与剤等を含有してもよい。

【0034】さらに、上記光学記録層は、一重項酸素等のクエンチャーとして芳香族ニトロソ化合物、アミニウム化合物、イミニウム化合物、ビスイミニウム化合物、\*



(式中、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、水素原子、水酸基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、フェニル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、モノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基を表し、 $An^{n-}$ は、 $n$ 価のアニオンを表し、 $n$ は、1又は2の整数を表し、 $m$ は、電荷を中性に保つ係数を表す。)

【0037】上記一般式(A)において、 $An^{n-}$ で表されるアニオンとしては、例えば、一価のものとして、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオン等のハロゲンアニオン；過塩素酸アニオン、塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、六フッ化リンアニオン、六フッ化アンチモンアニオン、四フッ化ホウ素アニオン等の無機系アニオン；ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオン；オクタデシルリン酸アニオン、フェニルリン酸アニオン、ノニ

\* 遷移金属キレート化合物等を含有してもよく、クエンチャーアニオンを含有してもよい。これらは、上記光学記録層中において好ましくは0～50質量%の範囲で使用される。

【0035】上記のクエンチャーは、特開平5-104861号公報、特開平5-294070号公報、特開平6-199045号公報、特開平11-277904号公報、特開2000-177248号公報等に記載されており、例えば、下記一般式(A)で表されるものが挙げられる。

【0036】

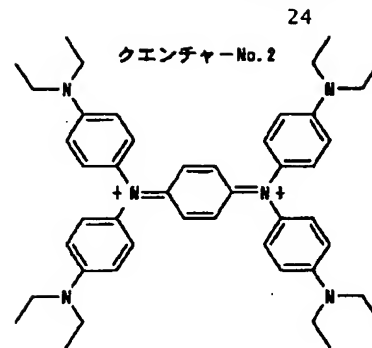
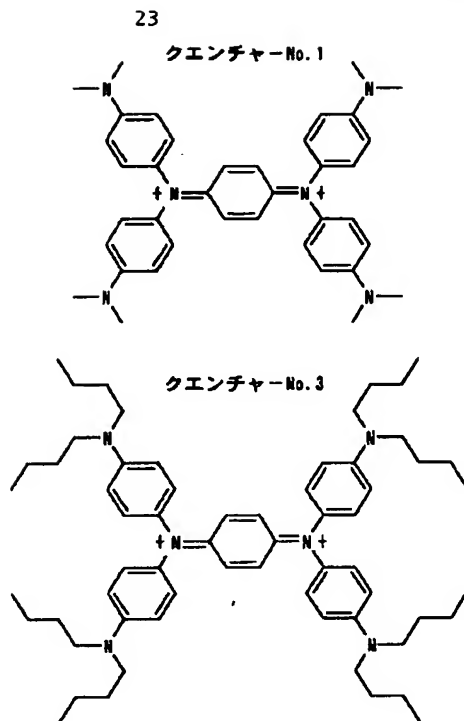
【化13】

ルフェニルリン酸アニオン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスホン酸アニオン等の有機リン酸系アニオン等が挙げられ、二価のものとして、ベンゼンジスルホン酸アニオン、ナフタレンジスルホン酸アニオン等が挙げられる。

【0038】上記のクエンチャーの具体例としては、下記のクエンチャーNo. 1～3が挙げられる。なお、下記のクエンチャーNo. 1～3は、アニオンを省いたカチオンで表した。

【0039】

【化14】

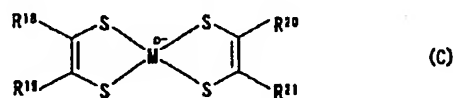
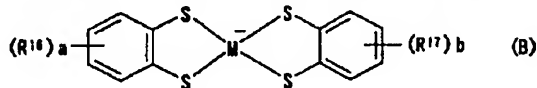


【0040】また、クエンチャーアニオンは、特開昭60-234892号公報、特開平5-579号公報、特開平5-43814号公報、特開平6-239028号公報、特開平9-309886号公報、特開平10-45767号、特開平11-227331号公報等に記載\*

\*されており、例えば、下記一般式(B)又は(C)で表されるものが挙げられる。

【0041】

【化15】



(式中、Mは、ニッケル原子、銅原子又は亜鉛原子を表し、R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、-SO<sub>2</sub>-Z'基を表し、Z'は、アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ピペリジノ基、モルフォリノ基を表し、a及びbは、各々0~4を表す。また、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>及びR<sup>21</sup>は、各々独立に、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、(ポリ)エーテル基、ジアルキルアミノ基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、ハロゲン化フェニル基、又はR<sup>18</sup>とR<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>とR<sup>21</sup>とが各々連結して2-チオキソ-1, 3-ジチオキサン環を形成する基を表し、pは、1又は2を表す。)

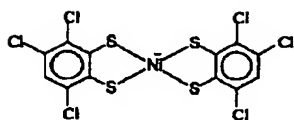
【0042】上記のクエンチャーアニオンの具体例としては、下記のアニオンNo. 1~24が挙げられる。

【0043】

【化16】

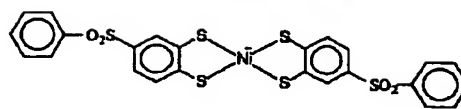
25

アニオンNo. 1

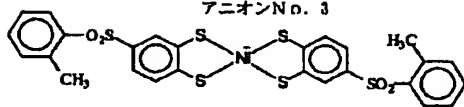


26

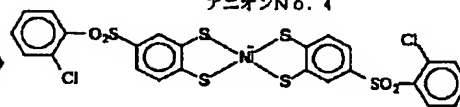
アニオンNo. 2



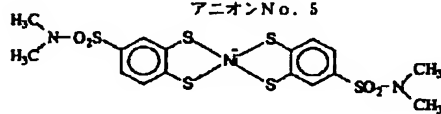
アニオンNo. 3



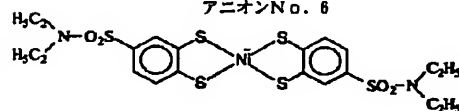
アニオンNo. 4



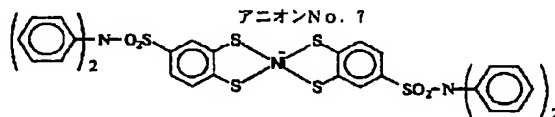
アニオンNo. 5



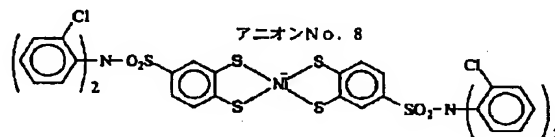
アニオンNo. 6



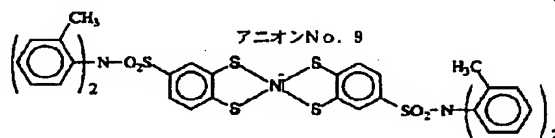
アニオンNo. 7



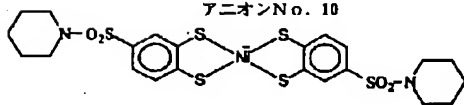
アニオンNo. 8



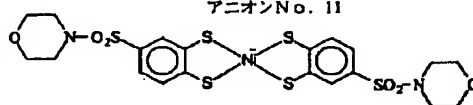
アニオンNo. 9



アニオンNo. 10



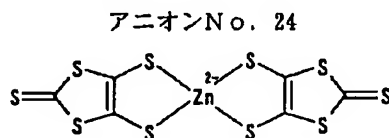
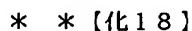
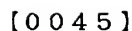
アニオンNo. 11



[0044]

[化17]





【0047】また、上記光学記録層上に、金、銀、アルミニウム、銅等を用いて蒸着法あるいはスパッタリング

【００４８】本発明の光学記録材料は、記録、再生に半導体レーザを用いる光学記録媒体の光学記録層に好適であり、特にＣＤ－Ｒ、ＤＶＤ－Ｒ等の光ディスクの光学記録層に好適である。

【実施例】以下、製造例、実施例、比較例及び評価例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本

発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

【0050】[製造例1] 化合物No. 6のジフェニルアミン-4-スルホン酸塩の製造

窒素置換した反応フラスコにN-メチルニトロインドレントルエンスルホン酸塩7.81g、ジフェニルホルムアミジン1.96g、ピリジン15.8g、無水酢酸3.06gを仕込み、窒素気流下25℃で3時間攪拌した。これにクロロホルム50ml、ジフェニルアミン-4-スルホン酸ナトリウム8.14g、水50mlを加え30分攪拌した後、クロロホルム相を分離した。これを水洗した後、脱溶媒して得えられた残渣をメタノールで再結晶し、結晶を4.52g(収率65.0%)を得た。これについて下記分析を行い、構造等を確認した。分析結果を以下に示す。(分析結果)

①純度: HPLC測定; 99.5%

②構造解析:  $^1\text{H}$ -NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数)

(1.75; s; 12) (3.71; s; 6) (6.63~6.72; d; 2) (6.79~6.84; t; 1) (6.95~6.97; d; 2) (7.07~7.08; d; 2) (7.20~7.24; t; 2) (7.40~7.45; d; 2) (7.67~7.70; d; 2) (8.23; s; 1) (8.37~8.45; m; 3) (8.57; s; 2)

③光学的特性: メタノール溶媒でのUVスペクトル測定  $\lambda_{\text{max}}$ ; 562nm,  $\epsilon$ ;  $1.95 \times 10^4$

④熱分解開始温度: 窒素気流中、10℃/分昇温での示差熱分析

269℃

【0051】[製造例2] 化合物No. 31のジフェニルアミン-4-スルホン酸塩の製造

窒素置換した反応フラスコにN-イソアミルベンゾインドレントルエンスルホン酸塩9.03g、マロンジアルデヒドジアニリン塩酸塩2.596g、ピリジン15.8g、無水酢酸3.06gを仕込み、窒素気流下25℃で3時間攪拌した。これにクロロホルム50ml、ジフェニルアミン-4-スルホン酸ナトリウム8.14g、水50mlを加え30分攪拌した後、クロロホルム相を分離した。これを水洗した後脱溶媒して得えられた残渣をメタノールで再結晶し、結晶を5.99g(収率71.0%)を得た。これについて下記分析を行い、構造等を確認した。分析結果を以下に示す。

(分析結果)

①純度: HPLC測定; 99.6%

②構造解析:  $^1\text{H}$ -NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数)

(0.95~1.01; d; 12) (1.57~1.63; q; 4) (1.73~1.84; m; 2) (1.95; s; 12) (4.18~4.23; t; 4) (6.

31~6.35; d; 2) (6.62~6.69; t; 1) (6.79~6.83; t; 1) (6.91~6.99; d; 2) (7.02~7.07; d; 2) (7.17~7.24; t; 2) (7.39~7.45; d; 2) (7.47~7.53; t; 2) (7.65~7.74; m; 4) (8.00~8.10; t; 4) (8.20~8.26; s; 3) (8.43~8.50; t; 2)

③光学的特性: メタノール溶媒でのUVスペクトル測定  $\lambda_{\text{max}}$ ; 680nm,  $\epsilon$ ;  $2.30 \times 10^4$

④熱分解開始温度: 窒素気流中、10℃/分昇温での示差熱分析

248℃

【0052】[製造例3] 化合物No. 7のジフェニルアミン-4-スルホン酸塩の合成

N-メチルニトロインドレントルエンスルホン酸をN-[2-(4-イソプロポキシフェニル)エチル]ニトロインドレントルエンスルホン酸に換えた以外は、上記の製造例1と同様の方法により、目的物を合成した。分析結果を以下に示す。

(分析結果)

①純度: HPLC測定; 99.7%

②構造解析:  $^1\text{H}$ -NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数)

(1.06~1.10; d; 12) (1.67; s; 12) (3.01~3.05; t; 4) (4.42~4.49; m; 6) (6.43~6.47; d; 2) (6.73~6.77; d; 4) (6.79~6.84; t; 1) (6.94~6.97; d; 2) (7.05~7.08; d; 2) (7.17~7.18; d; 4) (7.20~7.24; t; 2) (7.41~7.44; d; 2) (7.52~7.55; d; 2) (8.18~8.31; m; 4) (8.56; s; 2)

③光学的特性: メタノール溶媒でのUVスペクトル測定  $\lambda_{\text{max}}$ ; 573nm,  $\epsilon$ ;  $1.76 \times 10^4$

④熱分解開始温度: 窒素気流中、10℃/分昇温での示差熱分析

271℃

【0053】[製造例4] 化合物No. 36のジフェニルアミン-4-スルホン酸塩の合成

窒素置換した反応フラスコに2-ナフチルヒドラジン30.1g、エタノール94.8gを仕込み、70℃まで加温してから、アセチルシクロヘキサン48.0gを5分で滴下した。更に硫酸39.2gを加え3時間反応させた後、エタノールを留去し、トルエン500ml、20質量%水酸化ナトリウム水溶液200gを加え、油水分離した。油相を洗浄水が中性になるまで水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥後脱溶媒して得た残渣を60℃のトルエン94gで溶解させた溶液に、N-ヘキサン94gを加えて晶析を行い、結晶を濾取、乾燥して中間体(A)

を27.2g得た。窒素置換した反応フラスコに、中間体(A)25.0gとヨウ化メチル17.1gを仕込み、110℃で4時間反応させた後、酢酸エチル102.4gを滴下し30分還流させ、冷却した。固相を濾取し、洗浄、乾燥を行い中間体(B)を27.2g得た。窒素置換した反応フラスコに中間体(B)11.8g、ピリジン23.7gを仕込み50℃まで加温した系に、無水酢酸3.1gに下記原料化合物5.00gを溶解させた溶液を30分で滴下した後、70℃で2時間反応させた。この系にジフェニルアミン-4-スルホン酸ナトリウム5.10g、メタノール35.6gを加え1時間還流させた。反応系を冷却後、析出した結晶をメタノール、水で洗浄した後乾燥させて、目的物の結晶2.84g(収率35.3%)を得た。これについて下記分析を行い、構造等を確認した。分析結果を以下に示す。

(分析結果)

①純度：HPLC測定：99.6%

②構造解析：<sup>1</sup>H-NMR測定

(ケミカルシフトppm;多重度;プロトン数)

\* (1.73~1.92;m;6) (1.95;s;6) (1.99~2.08;m;2) (2.45~2.58;m;2) (3.69;s;3) (3.96;s;3) (6.27~6.32;d;1) (6.58~6.63;d;1) (6.69~6.76;t;1) (6.79~6.84;t;1) (6.91~6.97;d;2) (7.05~7.11;d;2) (7.19~7.24;t;2) (7.39~7.45;d;2) (7.46~7.53;q;2) (7.62~7.69;q;2) (7.71~7.75;d;1) (7.78~7.82;d;1) (8.02~8.11;m;4) (8.21~8.33;m;5)

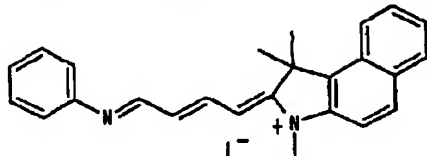
③光学的特性：メタノール溶媒でのUVスペクトル測定  
λ<sub>max</sub>;678nm, ε;1.98×10<sup>5</sup>

④熱分解開始温度：窒素気流中、10℃/分昇温での示差熱分析

222℃

[0054]

[化19]



原料化合物

【0055】[実施例1~6] 光学記録媒体の製造及び適正記録光波長評価

チタンキレート化合物(T-50:日本曹達社製)を塗布、加水分解して下地層(0.01μm)を設けた直径12cmのポリカーボネートディスク基板上に、化合物No.4、6、7、22、31又は36のジフェニルアミン-4-スルホン酸塩の2、2、3、3-テトラフルオロプロパノール溶液(濃度2.0質量%)をスピニング法にて塗布して、厚さ100nmの光学記録層を形成し、光学記録媒体を得た。これらの光学記録媒体について、光学記録ディスクに現在用いられている記※

※録光の波長について、UVスペクトル吸収の測定を行い、適正記録光波長の評価を行った。各光学記録媒体のλ<sub>max</sub>の強度を1として、これに対する相対強度が0.15より小さいと記録及び再生の特性が悪化し、0.50を超えると記録層の耐光性が悪くなり、記録の保存安定性が悪くなる。従って、上記相対強度が、好適な範囲である0.15~0.50を示すものを適正記録光波長とした。結果を表1に記す。

【0056】

[表1]

	ポリメチン化合物	λ <sub>max</sub> (nm)	適正記録光波長(相対強度)
実施例1	化合物 No.4	609	635nm(0.385), 650nm(0.169)
実施例2	化合物 No.6	603	635nm(0.344), 650nm(0.172)
実施例3	化合物 No.7	605	635nm(0.377), 650nm(0.162)
実施例4	化合物 No.22	610	635nm(0.454), 650nm(0.195)
実施例5	化合物 No.31	715	770nm(0.267), 780nm(0.203), 790nm(0.165)
実施例6	化合物 No.36	717	770nm(0.335), 780nm(0.245), 790nm(0.194)

【0057】[評価例1及び比較評価例1] 耐光性評価  
チタンキレート化合物(T-50:日本曹達社製)を塗布、加水分解して下地層(0.01μm)を設けた直径12cmのポリカーボネートディスク基板上に、表2に記載のポリメチン化合物の2、2、3、3-テトラフルオロプロパノール溶液(濃度2.0質量%)をスピニング法にて塗布して、厚さ100nmの光学記録層(薄膜)を形成し、光学記録媒体を得た。これらの光学記録媒体について、キセノン耐候性試験器(テーブルサン:スガ試験機(株)社製)を用いて、55000ルクスの光を20時間照射し、薄膜のλ<sub>max</sub>における塗布成膜直後の吸光度A'と照射後の吸光度Aとの比A/A'

成膜直後の吸光度A'と照射後の吸光度Aとの比A/A'

A' (%) を色素残存率として耐光性評価を行った。結果を表2に示す。 \* 【0058】 \* 【表2】

		ポリチン化合物		薄膜の $\lambda_{\max}$	色素残存率 (%)
		ポリチンカチオン	アニオン		
評価例	1-1	化合物 No.4	ジフェニルアミン-4-スルホン酸アニオン	609nm	63
	1-2	化合物 No.6	ジフェニルアミン-4-スルホン酸アニオン	603nm	88
	1-3	化合物 No.7	ジフェニルアミン-4-スルホン酸アニオン	605nm	86
	1-4	化合物 No.22	ジフェニルアミン-4-スルホン酸アニオン	610nm	89
比較評価例	1-1	化合物 No.4	$\text{PF}_6^-$	610nm	51
	1-2	化合物 No.6	$\text{ClO}_4^-$	623nm	78
	1-3	化合物 No.7	$\text{ClO}_4^-$	604nm	68
	1-4	化合物 No.22	$\text{PF}_6^-$	610nm	75

【0059】 [評価例2及び比較評価例2] 耐光性評価  
下記表3及び4に記載の配合によりテトラフルオロプロ  
パノール溶液（トータル濃度1.5質量%）を調製し、  
上記評価例1と同様に光学記録媒体を製造し、耐光性評  
価を行った。結果を表3及び4に示す。なお、表3及び※

※4中のクエンチャーNo.3のアニオンとしては、六フ  
ッ化アンチモンを用いた。

【0060】

【表3】

	ポリチン化合物(a)		クエンチャー化合物(b)	質量比 (a:b)	薄膜の $\lambda_{\max}$	色素残存率 (%)
	ポリチンカチオン	アニオン				
評価例2-1	化合物 No.31	ジフェニルアミン -4-スルホン酸アニオン	クエンチャー No.3	90:10	711nm	75
比較評価例2-1	化合物 No.31	p-トリフェニルメチル スルホン酸アニオン	—	—	714nm	3.5
比較評価例2-2	化合物 No.31	p-トリフェニルメチル スルホン酸アニオン	クエンチャー No.3	90:10	711nm	66

【0061】

★ ★ 【表4】

	ポリチン化合物(a)		クエンチャー化合物(b)	質量比 (a:b)	薄膜の $\lambda_{\max}$	色素残存率 (%)
	ポリチンカチオン	アニオン				
評価例2-2	化合物 No.36	ジフェニルアミン -4-スルホン酸アニオン	クエンチャー No.3	90:10	716nm	78
比較評価例2-3	化合物 No.36	p-トリフェニルメチル スルホン酸アニオン	—	—	718nm	2.0
比較評価例2-4	化合物 No.36	p-トリフェニルメチル スルホン酸アニオン	クエンチャー No.3	90:10	716nm	63

【0062】

☆ 記録媒体用の光学記録材料を提供できるものである。

【発明の効果】 本発明は、十分な光堅牢性を有する光学☆

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 光裕  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内  
(72)発明者 伏見 友紀  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA25 EA39  
FB42  
4H056 CA01 CC02 CC08 CE03 DD03  
FA06  
5D029 JA04 JC17